

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

PCT/JP01/01562

01.03.01

日 本 国 特 許 庁  
PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

EKU

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

~~This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.~~

出 願 年 月 日  
Date of Application:

2001年 2月16日

REC'D 20 APR 2001

WIPO

PCT

出 願 番 号  
Application Number:

特願2001-040598

出 願 人  
Applicant(s):

日本碍子株式会社

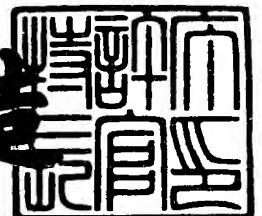
PRIORITY  
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2001年 4月 6日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3026697

【書類名】 特許願

【整理番号】 WP03565

【提出日】 平成13年 2月16日

【あて先】 特許庁長官 及川 耕造 殿

---

【国際特許分類】 ~~G01B 33/46~~  
B01J 20/18

【発明の名称】 ゼオライト成形体、ゼオライト積層中間体、ゼオライト  
積層複合体及びそれらの製造方法

【請求項の数】 9

【発明者】

    【住所又は居所】 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株式  
    会社内

    【氏名】 富田 俊弘

【発明者】

    【住所又は居所】 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株式  
    会社内

    【氏名】 中村 真二

【特許出願人】

    【識別番号】 000004064

    【氏名又は名称】 日本碍子株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100088616

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 渡邊 一平

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 009689

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

    【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9001231

【プルーフの要否】 要

---

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ゼオライト成形体、ゼオライト積層中間体、ゼオライト積層複合体及びそれらの製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ゼオライトからなる粒子から構成された多孔質のゼオライト成形体であって、

成形体の破断面の微構造観察において、前記ゼオライト成形体を構成する粒子のうち粒界破壊することにより個々の粒子が明瞭に観察される部分（健全部）の面積が、全破断面積の70%以上を占有することを特徴とするゼオライト成形体。

【請求項2】 請求項1に記載のゼオライト成形体が鑄型剤を含有するものであり、その上に同一又は類似の組成の鑄型剤を含有するゼオライト膜が積層されてなることを特徴とするゼオライト積層中間体。

【請求項3】 請求項2に記載のゼオライト積層中間体を仮焼して前記ゼオライト成形体及び前記鑄型剤を含有するゼオライト膜から前記鑄型剤を除去することにより形成された、前記ゼオライト成形体上にゼオライト膜が積層されてなることを特徴とするゼオライト積層複合体。

【請求項4】 シリカゾルに、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド（TPAOH）溶液を、テトラプロピルアンモニウムイオン（TPA）と前記シリカゾルとの配合割合（TPA/SiO<sub>2</sub>）がモル比で0.015～0.08となるように添加し、得られた調製液を混練して乾燥し、得られた乾燥ゲルを湿式粉碎し、得られたスラリーを噴霧して、乾燥し、得られた乾燥ゲル造粒物を成形、結晶化处理することを特徴とするゼオライト成形体の製造方法。

【請求項5】 シリカゾルに、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド（TPAOH）溶液を、テトラプロピルアンモニウムイオン（TPA）と前記シリカゾルとの配合割合（TPA/SiO<sub>2</sub>）がモル比で0.015～0.08となるように添加し、得られた調製液を噴霧して、乾燥し、得られた乾燥ゲルを成形、結晶化处理することを特徴とするゼオライト成形体の製造方法。

【請求項6】 シリカゾルに、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド（TP

ＡＯＨ）溶液を、テトラプロピルアンモニウムイオン（ＴＰＡ）と前記シリカゾルとの配合割合（ＴＰＡ／ＳｉＯ<sub>2</sub>）がモル比で０．０１５～０．０８となるように添加し、得られた調製液を混練して乾燥し、得られた乾燥ゲルを湿式粉碎し、得られたスラリーを噴霧、乾燥し、乾燥ゲル造粒物を成形、結晶化处理して、~~ゼオライト成形体を得、得られた前記ゼオライト成形体を前記調製液と同一又は~~類似の組成の溶液に浸漬し、水熱合成して、前記ゼオライト成形体上に鑄型剤を含有するゼオライト膜を形成して、前記ゼオライト成形体と前記鑄型剤を含有するゼオライト膜との積層体を形成することを特徴とするゼオライト積層中間体の製造方法。

【請求項 7】 シリカゾルに、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド（ＴＰＡＯＨ）溶液を、テトラプロピルアンモニウムイオン（ＴＰＡ）と前記シリカゾルとの配合割合（ＴＰＡ／ＳｉＯ<sub>2</sub>）がモル比で０．０１５～０．０８となるように添加し、得られた調製液を噴霧して、乾燥し、得られた乾燥ゲルを成形、結晶化处理して、ゼオライト成形体を得、得られた前記ゼオライト成形体を前記調製液と同一又は類似の組成の溶液に浸漬し、水熱合成して、前記ゼオライト成形体上に鑄型剤を含有するゼオライト膜を形成して、前記ゼオライト成形体と前記鑄型剤を含有するゼオライト膜との積層体を形成することを特徴とするゼオライト積層中間体の製造方法。

【請求項 8】 シリカゾルに、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド（ＴＰＡＯＨ）溶液を、テトラプロピルアンモニウムイオン（ＴＰＡ）と前記シリカゾルとの配合割合（ＴＰＡ／ＳｉＯ<sub>2</sub>）がモル比で０．０１５～０．０８となるように添加し、得られた調製液を混練して乾燥し、得られた乾燥ゲルを湿式粉碎し、得られたスラリーを噴霧、乾燥し、得られた乾燥ゲル造粒物を成形、結晶化处理して、ゼオライト成形体を得、得られた前記ゼオライト成形体を前記調製液と同一又は類似の組成の溶液に浸漬し、水熱合成して、前記ゼオライト成形体上に鑄型剤を含有するゼオライト膜を形成して、前記ゼオライト成形体と前記鑄型剤を含有するゼオライト膜との積層体を形成するとともに、この積層体を仮焼して鑄型剤を同時に除去することを特徴とするゼオライト積層複合体の製造方法。

【請求項 9】 シリカゾルに、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド（ＴＰ

A O H) 溶液を、テトラプロピルアンモニウムイオン (T P A) と前記シリカゾルとの配合割合 (T P A / S i O<sub>2</sub>) がモル比で 0. 0 1 5 ~ 0. 0 8 となるように添加し、得られた調製液を噴霧して、乾燥し、得られた乾燥ゲルを成形、結晶化处理して、ゼオライト成形体を得、得られた前記ゼオライト成形体を前記調製液と同一又は類似の組成の溶液に浸漬し、~~水熱合成して、前記ゼオライト成形体上に~~ 鑄型剤を含有するゼオライト膜を形成して、前記ゼオライト成形体と前記鑄型剤を含有するゼオライト膜との積層体を形成するとともに、この積層体を仮焼して鑄型剤を同時に除去することを特徴とするゼオライト積層複合体の製造方法。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】 本発明は、ゼオライト成形体、ゼオライト積層中間体、ゼオライト積層複合体及びそれらの製造方法に関する。さらに詳しくは、クラックを発生させることなくその上にゼオライト膜を形成かつ維持し得るとともに、分子ふるい膜等のガス分離膜や浸透気化膜として用いた場合、圧力損失の減少及び機械的強度の維持向上のいずれをも満足するゼオライト成形体、このゼオライト成形体上に鑄型剤を含有するゼオライト膜を積層したゼオライト積層中間体、このゼオライト積層中間体を仮焼して形成したゼオライト積層複合体及びそれらの効率的な製造方法に関する。

##### 【0 0 0 2】

【従来の技術】 近年、ゼオライトからなる粒子から構成された多孔質のゼオライト成形体は、その上にゼオライト膜を形成したゼオライト膜積層複合体として、分子ふるい膜（ガス分離膜、浸透気化膜）をはじめとして、触媒、触媒担体、吸着剤等に広く用いられるようになっている。このような状況に伴い、種々のゼオライト成形体（基体）、ゼオライト積層中間体、ゼオライト積層複合体及びそれらの製造方法が提案されている。

例えば、ゼオライト膜の基体として、ガラス、ムライト、コーディエライト系セラミックス、アルミナ、シリカ等を用いる方法、また、金属その他の基材に無機質を被覆したもの等を用いる方法が提案されている（特開昭 5 9 - 2 1 3 6 1



5号公報)。

【0003】 また、かご型ゼオライトの薄膜を金属、無機物又は高分子物質の多孔質支持体の一表面に合体してなる複合体が提案されている(特開昭60-28826号公報)。その中で、支持体としては、特に、ゲル物質と親和性の高いものを用いることが好ましいことが提案され、具体的には、コーニングガラスワークス社製の商品名：No. 7930又は一般にバイコールガラスと称されるものを用いることが特に好ましいことが提案されている。

【0004】 また、基体としてのモノリシックセラミック支持体の表面にゼオライトを結晶化する方法に関するもので、45-4質量%シリカ、8-45質量%アルミナ、及び7-20質量%マグネシアからなる酸化物組成を有するモノリシック支持体が提案され(特開平1-148771号公報)、具体的には、きん青石、ガラス、又はガラスセラミックの焼結モノリシック支持体が提案されている。

【0005】 また、A型又はフォージャサイト型ゼオライト膜の製造方法に関するもので、酸化けい素を主成分とする物質からなる基板を用いる方法が提案されている(特開平6-32610号公報)。この方法は、ゼオライト膜の基板への密着性が悪い問題を改善することを目的とするものであり、基板自体としてゼオライト膜の原料を用い、かつその構成上基板表面がゼオライト膜化されることになるため、合成と添着を同時に進行させることができ、工程を簡略化することができる。具体的には、ほうけい酸ガラス、石英ガラス、シリカアルミナ、ムライト等からなる基板が提案されている。

【0006】 また、担持ゼオライト膜の生成方法及び得られた膜に関するもので、担体として、アルミナ、ジルコニア又は酸化チタンをベースとするセラミック物質、金属、炭素、シリカ、ゼオライト、粘土及びポリマーからなる群から選ばれる無機、有機又は混合物質からなるものが提案されている(特開平9-173799号公報)。

【0007】 また、ゼオライト化処理を施される多孔質セラミック基体が、所定寸法の多くの内部孔を備え、5MPa以上の圧縮破壊強度を有するゼオライト多孔質体が提案されている(特開平11-292651号公報)。

【0008】 このように、従来から、基体上にゼオライト膜を積層、形成してなる種々のゼオライト積層複合体が提案されているが、これらの複合体においては、次のような問題がある。

すなわち、図12に示すように、ゼオライトの熱膨張係数は200℃ぐらいまでは非常に小さい値であるが、その後高温になると負の係数を示すという、非常に複雑な挙動をする。このため、ゼオライト膜を200℃を超える温度で使用する場合には、基体、例えば、アルミナ質基体との熱膨張差が極端に大きくなり、ゼオライト膜に熱応力によるクラックを生ぜしめることになる。

【0009】 また、ゼオライト膜の種類によっては、合成時に鑄型剤又は結晶化促進剤を添加する必要があるものがある。鑄型剤入りのゼオライト膜は500℃程度で仮焼して鑄型剤を除去するが、図13のMFI型ゼオライトの熱膨張曲線に示すように、鑄型剤入りのゼオライト膜の熱膨張挙動（図13の仮焼前の熱膨張曲線）は鑄型剤なしのゼオライト膜の熱膨張挙動（図13の仮焼後の熱膨張曲線）とは極端に異なることから、例えば、アルミナ質基体等の基体との熱膨張差が極端に大きくなり、仮焼時においてゼオライト膜に熱応力によるクラックが生じることになる。

【0010】 このような問題に対しては、上述の従来の特用例では十分な対応をすることができなかった。

【0011】 また、基体とゼオライト膜とを二層構造としたものとして、所定厚さの実質的にモレキュラーシーブ結晶のみで形成されたマクロ多孔質層と、所定厚さ及び所定細孔有効径の実質的にマクロ多孔質層の材質と同一種類のモレキュラーシーブ結晶のみで形成された分子分離用の上層とからなる非対称な膜（特表平7-505333号公報）、担体、中間層及び上層の3層からなり、中間層及び上層が所定の結晶性モレキュラーシーブを含有する構造（特表平11-511685号公報）、及び鑄型剤を含有するゼオライト多孔質基体上に鑄型剤を含有するゼオライト膜を被覆した後仮焼して膜と基体から同時に鑄型剤を除去するゼオライト複合膜（国際公開番号WO00/23378）が提案されている。これらの膜や構造は、細孔のサイズを正確に調節することができ、また、クラックの発生を有効に防止することができる等の面において、それぞれ優れたものであ

る。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、前述の基体から同時に鑄型剤を除去するゼオライト複合膜（国際公開番号W000/23378）で得られるゼオライト多孔質基体は、その元となる原料（乾燥ゲル）を、シリカゾルとテトラプロピルアンモニウムヒドロキシド（TPAOH）との調製液を攪拌混練することにより得ているため、得られる乾燥ゲルは、粒子径の大きさの不均質、乾燥状態の不均質等を生じやすいことから、結晶化処理後の微構造においてゼオライト粒子に粗密部分や脱粒部分を生じやすく、必ずしも十分に満足し得るものではなかった。

【0013】 また、乾燥ゲル中にテトラプロピルアンモニウム（TPA）のような鑄型剤を予め分散させ、これを水蒸気処理でゼオライトに転換させる方法に関しては、乾燥ゲルの作製工程として、従来、ゲルと鑄型剤との混合液を、それらが乾燥するまで攪拌することが必要であると考えられていたことから、ゲルと鑄型剤との混合液を80℃程度に加熱し水分を蒸発させた後に十分な乾燥が実現するまで攪拌（混練）を継続する工程が一般的に採用されてきた（N. J a p p a r, Q. X i a, and T. T a t s u m i, J. C a t a l. 180, 132-141 (1998)、R. B a n d y o p a d h y a y e t a l., M i c r o p o r. M a t e r. 32 (1999) 81-91、松方正彦, P. R. H. P r a s a d R a o, 上山惟一, 第11回ゼオライト研究発表会講演予稿集, A22, 松山 (1995)、松方正彦, P. R. H. P r a s a d R a o, 第12回ゼオライト研究発表会講演予稿集, A18, 上智 (1996)、P. R. H a r i P r a s a d R a o & M. M a t s u k a t a, C h e m. C o m m u n. (1996) p1441-1442、P. R. H a r i P r a s a d R a o, K. U e y a m a, M. M a t s u k a t a, A p p l. C a t a l. A: G e n e r a l 166 (1998) 97-103等）。

しかし、このような乾燥ゲルの作製工程を含む方法は工程が煩瑣になり量産化に適するものではなく、また、得られる乾燥ゲルは、上述の国際公開番号W000/23378における場合と同様に、粒子径の大きさの不均質、乾燥状態の不

均質等を生じやすいことから、結晶化処理後の微構造においてゼオライト粒子に粗密部分や脱粒部分を生じやすく必ずしも十分に満足し得るものではなかった。

【0014】 また、これらの膜や構造（ゼオライト積層複合体）を分子ふるい膜等のガス分離膜や浸透気化膜として用いる場合には、膜や基体内を気液が通過する時の圧力損失を減少させて、その使用効率を向上させる必要があるが、圧力損失を減少させるために圧力損失の増加をもたらす原因となる基体の粒子の緻密部分を減少させると、ゼオライト膜を支持する基体としての機械的強度が低下する（基体における圧力損失の減少と機械的強度の向上とは二律背反の関係にある）ことから、圧力損失の減少と機械的強度の維持向上のいずれをも満足するものを得るのは極めて困難であり、そのようなものは未だ得られていないのが現状である。

【0015】 本発明は上述の問題に鑑みてなされたものであり、クラックを発生させることなくその上にゼオライト膜を形成かつ維持し得るとともに、分子ふるい膜等のガス分離膜や浸透気化膜として用いた場合、圧力損失の減少及び機械的強度の維持向上のいずれをも満足するゼオライト成形体、このゼオライト成形体上に鑄型剤を含有するゼオライト膜を積層したゼオライト積層中間体、ゼオライト積層中間体を仮焼して形成したゼオライト積層複合体及びそれらの効率的な製造方法を提供することを目的とする。

【0016】

【課題を解決するための手段】 上述の目的を達成するため、本発明によって、以下のゼオライト成形体、ゼオライト積層中間体、ゼオライト積層複合体及びそれらの製造方法が提供される。

【0017】

〔1〕 ゼオライトからなる粒子から構成された多孔質のゼオライト成形体であって、成形体の破断面の微構造観察において、前記ゼオライト成形体を構成する粒子のうち粒界破壊することにより個々の粒子が明瞭に観察される部分（健全部）の面積が、全破断面積の70%以上を占有することを特徴とするゼオライト成形体。

【0018】

〔2〕 前記〔1〕に記載のゼオライト成形体が鋳型剤を含有するものであり、その上に同一又は類似の組成の鋳型剤を含有するゼオライト膜が積層されてなることを特徴とするゼオライト積層中間体。

【0019】

〔3〕 前記〔2〕に記載のゼオライト積層中間体を仮焼して前記ゼオライト成形体及び前記鋳型剤を含有するゼオライト膜から前記鋳型剤を除去することにより形成された、前記ゼオライト成形体上にゼオライト膜が積層されてなることを特徴とするゼオライト積層複合体。

【0020】

〔4〕 シリカゾルに、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド（TPAOH）溶液を、テトラプロピルアンモニウムイオン（TPA）と前記シリカゾルとの配合割合（TPA/SiO<sub>2</sub>）がモル比で0.015～0.08となるように添加し、得られた調製液を混練して乾燥し、得られた乾燥ゲルを湿式粉碎し、得られたスラリーを噴霧して、乾燥し、得られた乾燥ゲル造粒物を成形、結晶化処理することを特徴とするゼオライト成形体の製造方法。

【0021】

〔5〕 シリカゾルに、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド（TPAOH）溶液を、テトラプロピルアンモニウムイオン（TPA）と前記シリカゾルとの配合割合（TPA/SiO<sub>2</sub>）がモル比で0.015～0.08となるように添加し、得られた調製液を噴霧して、乾燥し、得られた乾燥ゲルを成形、結晶化処理することを特徴とするゼオライト成形体の製造方法。

【0022】

〔6〕 シリカゾルに、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド（TPAOH）溶液を、テトラプロピルアンモニウムイオン（TPA）と前記シリカゾルとの配合割合（TPA/SiO<sub>2</sub>）がモル比で0.015～0.08となるように添加し、得られた調製液を混練して乾燥し、得られた乾燥ゲルを湿式粉碎し、得られたスラリーを噴霧、乾燥し、乾燥ゲル造粒物を成形、結晶化処理して、ゼオライト成形体を得、得られた前記ゼオライト成形体を前記調製液と同一又は類似の組成の溶液に浸漬し、水熱合成して、前記ゼオライト成形体上に鋳型剤を含有す

るゼオライト膜を形成して、前記ゼオライト成形体と前記鋳型剤を含有するゼオライト膜との積層体を形成することを特徴とするゼオライト積層中間体の製造方法。

【 0 0 2 3 】

〔 7 〕 シリカゾルに、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド (TPAOH) 溶液を、テトラプロピルアンモニウムイオン (TPA) と前記シリカゾルとの配合割合 (TPA / SiO<sub>2</sub>) がモル比で 0.015 ~ 0.08 となるように添加し、得られた調製液を噴霧して、乾燥し、得られた乾燥ゲルを成形、結晶化処理して、ゼオライト成形体を得、得られた前記ゼオライト成形体を前記調製液と同一又は類似の組成の溶液に浸漬し、水熱合成して、前記ゼオライト成形体上に鋳型剤を含有するゼオライト膜を形成して、前記ゼオライト成形体と前記鋳型剤を含有するゼオライト膜との積層体を形成することを特徴とするゼオライト積層中間体の製造方法。

【 0 0 2 4 】

〔 8 〕 シリカゾルに、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド (TPAOH) 溶液を、テトラプロピルアンモニウムイオン (TPA) と前記シリカゾルとの配合割合 (TPA / SiO<sub>2</sub>) がモル比で 0.015 ~ 0.08 となるように添加し、得られた調製液を混練して乾燥し、得られた乾燥ゲルを湿式粉碎し、得られたスラリーを噴霧、乾燥し、得られた乾燥ゲル造粒物を成形、結晶化処理して、ゼオライト成形体を得、得られた前記ゼオライト成形体を前記調製液と同一又は類似の組成の溶液に浸漬し、水熱合成して、前記ゼオライト成形体上に鋳型剤を含有するゼオライト膜を形成して、前記ゼオライト成形体と前記鋳型剤を含有するゼオライト膜との積層体を形成するとともに、この積層体を仮焼して鋳型剤を同時に除去することを特徴とするゼオライト積層複合体の製造方法。

【 0 0 2 5 】

〔 9 〕 シリカゾルに、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド (TPAOH) 溶液を、テトラプロピルアンモニウムイオン (TPA) と前記シリカゾルとの配合割合 (TPA / SiO<sub>2</sub>) がモル比で 0.015 ~ 0.08 となるように添加し、得られた調製液を噴霧して、乾燥し、得られた乾燥ゲルを成形、結晶化処

理して、ゼオライト成形体を得、得られた前記ゼオライト成形体を前記調製液と同一又は類似の組成の溶液に浸漬し、水熱合成して、前記ゼオライト成形体上に鑄型剤を含有するゼオライト膜を形成して、前記ゼオライト成形体と前記鑄型剤を含有するゼオライト膜との積層体を形成するとともに、この積層体を仮焼して鑄型剤を同時に除去することを特徴とするゼオライト積層複合体の製造方法。

【0026】

【発明の実施の形態】 以下、本発明のゼオライト成形体の実施の形態を具体的に説明する。

【0027】 本発明のゼオライト成形体は、ゼオライトからなる粒子から構成された多孔質のゼオライト成形体であって、成形体の破断面の微構造観察において、前記ゼオライト成形体を構成する粒子のうち粒界破壊することにより個々の粒子が明瞭に観察される部分（健全部）の面積が、全破断面積の70%以上を占有することを特徴とする。

【0028】 本発明のゼオライト成形体は、基体として、その上にゼオライト膜を積層、形成したゼオライト積層複合体として分子ふるい膜等のガス分離膜や浸透気化膜等に有効に用いられるものであるから、その上に積層、形成されるゼオライト膜にクラックが発生するのを防止し得るものである必要がある。このため、本発明のゼオライト成形体は、その上にゼオライト膜を積層してゼオライト積層複合体を得るために用いる場合には、その上に積層されるゼオライト膜と同一又は類似の組成のゼオライトからなる粒子から構成された多孔質ゼオライトであることが好ましい。

【0029】 特に、鑄型剤等を含有したゼオライトを用いてゼオライト積層複合体を形成する場合、鑄型剤入りのゼオライト膜の熱膨張挙動が、図13に示すように、鑄型剤なしのゼオライト膜に比して極端に異なることに鑑み、単にその熱膨張係数がゼオライト膜のそれと近似する基体（例えば、石英ガラス等）とするだけでは、鑄型剤を除去するために500℃程度で仮焼する際の熱膨張差を解消することができずに、ゼオライト膜にクラックを生じさせることから、本発明のゼオライト成形体は、鑄型剤を含めた全ての含有組成の面において、ゼオライト膜と同一又は類似の組成の多孔質のゼオライトであることが好ましい。

【0030】 本発明に用いられるゼオライトとしては特に制限はないが、例えば、熱膨張が非直線的な異常な挙動を示す、MFI、AFI、DDR等 (Park S. H. et al. Stud. Surf. Sci. Catal. 1997, 105, 1989-1994を参照) は、これらのゼオライトを用いたゼオライト膜と基体であるゼオライト成形体とからゼオライト積層複合体を構成したときに、ゼオライト膜のクラックの発生を防止することは通常困難であることから、本発明において効果的に用いられることになる。

【0031】 また、ゼオライト膜を形成するときに鑄型剤を必要とする場合、鑄型剤としては、例えば、MFIからなるゼオライト膜に含有させるテトラプロピルアンモニウムの水酸化物 (テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド (TPAOH)) や臭化物 (テトラプロピルアンモニウムブロミド (TPABr))、BEAからなるゼオライト膜に含有させるテトラエチルアンモニウム (TEA) の水酸化物や臭化物等を挙げることができるが、このような鑄型剤を含有させたゼオライト膜と鑄型剤を含有させないゼオライト膜との熱膨張挙動は、図13に示すように大きな相違がある。

【0032】 従って、本発明のゼオライト成形体としては、ゼオライトとしてMFI、AFI、DDR等であって鑄型剤を含有したものをを用いて、ゼオライト膜をその上に積層、形成したゼオライト積層複合体用に用いる場合は、ゼオライト膜と同じ鑄型剤を含有することをも含め同一又は類似組成のゼオライトから構成されたものとし、ゼオライトとしてMFI、AFI、DDR等であって鑄型剤を含まないゼオライト膜をその上に積層、形成したゼオライト積層複合体用に用いる場合には、同様に鑄型剤を含有しないことをも含め同一又は類似組成のゼオライトから構成されたものとするのが好ましい。

【0033】 本発明のゼオライト成形体は、成形体の破断面の微構造観察において、ゼオライト成形体を構成する粒子のうち粒界破壊することにより個々の粒子が明瞭に観察される部分 (健全部) の面積が、全破断面積の70%以上を占有することを特徴とするものである。

【0034】 このように、本発明のゼオライト成形体は、破断面の微構造における健全部の面積が全破断面積の70%以上を占有するものであることから、破断面の微構造において脱粒や粗密部分の発生が少なく均質なものとなり、圧力損



失の減少及び機械的強度の維持向上のいずれをも満足するものとなる。

【0035】 なお、本発明において、上記破断面の微構造における均質さの程度（均質度）は、ゼオライト成形体の破断面の微構造を走査型電子顕微鏡（SEM）によって観察し、画像解析装置により、健全部の面積が全破断面積に占める割合を算出することによって求めた。

【0036】 すなわち、本発明のゼオライト成形体の破断面を走査型電子顕微鏡（SEM）により観察し、微構造全体の様子がわかるようにゼオライト粒子径が $1\mu\text{m}$ 程度のものは倍率1500倍以下、粒径が $8\mu\text{m}$ 程度のものは倍率500倍以下で、それぞれSEM写真を撮った（図14）。このSEM写真をベースに白黒に色分けしたレプリカ図を作製した（図15）。この場合、白の部分は健全部（粒界破壊することにより個々の粒子が明瞭に観察される部分）、黒の部分は緻密部（粒内破壊することにより個々の粒子が明瞭に観察されない部分）を示す。画像解析は、装置として、画像分析装置（東洋紡績（株）製 商品名：イメージアナライザーV10）を用い、レプリカ図の画像をパソコンに取り込み、測定領域、スケール、及び二値化処理（レプリカ図の白の部分を健全部、黒の部分を緻密部の非測定部分として認識させる処理）を設定し、健全部の面積が全破断面積に占める割合を算出した。

【0037】 また、曲げ強度は、JIS R 1601に準拠して測定した。

【0038】 さらに、圧力損失は、図16に示す方法で測定した。すなわち、本発明のゼオライト成形体（直径 $18\text{mm}\phi$ 、厚さ $1.8\text{mm}$ ）11と石英ガラス管12とをエポキシ樹脂で接合し、金属（ステンレス）製容器13内に配設した。室温で、供給ガス14としてヘリウムガスを用い、最高 $8\text{kgf}/\text{cm}^2$ まで加圧し、供給ガス14の圧力を圧力計16で、透過ガス15の圧力を圧力計17で、また、透過量を流量計18によってそれぞれ測定した。ヘリウムガスの透過量 $10\text{ml}/\text{cm}^2\cdot\text{min}$ における供給側圧力と透過側圧力との差を圧力損失とした。

【0039】 なお、多孔質材料の圧力損失は、測定試料の肉厚に比例して増大する（肉厚が2倍になれば圧力損失も2倍になる）ものであるから、圧力損失の測定では、測定試料の肉厚を常に同一とするか又は肉厚を考慮して計算により補

正をする必要がある。本発明においては、試料の肉厚を1.8mmに揃えて、その形状における供給側と透過側との圧力差を測定し、圧力損失とした。

【0040】 本発明のゼオライト成形体は、破断面の微構造における健全部の面積が全破断面積の70%以上を占有するものであることが好ましく、90%以上がさらに好ましく、~~曲げ強度は1.5MPa以上が好ましく、6.0MPa以上がさらに好ましく、かつ、その肉厚を1.8mmとしたときの、ヘリウムガス透過量10ml/cm<sup>2</sup>・minにおける供給側圧力と透過側圧力との差（圧力損失）が好ましくは、1.0気圧以下、0.6気圧以下がさらに好ましい。~~

【0041】 本発明のゼオライト成形体の製造方法は、シリカゾルに、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド（TPAOH）溶液を、テトラプロピルアンモニウムイオン（TPA）とシリカゾルとの配合割合（TPA/SiO<sub>2</sub>）がモル比で0.015～0.08、好ましくは、0.02～0.06となるように添加し、得られた調製液を混練して乾燥し、得られた乾燥ゲルを湿式粉碎し、得られたスラリーを噴霧して、乾燥し、得られた乾燥ゲル造粒物を成形、結晶化処理することを特徴とする。

【0042】 ここで、スラリーを噴霧して乾燥する方法としては、例えば、スプレードライヤー、流動造粒乾燥機等の溶液やスラリーの噴霧乾燥機を挙げることができる。本発明の実施例におけるスラリーの乾燥には、スプレードライヤーを用いた。スラリーは、送液ポンプにより噴霧ノズル先端まで運ばれ、そこで加圧空気によって噴霧された後、乾燥空気が流通した乾燥チャンバ内で乾燥されて回収される。この時、乾燥チャンバ内に流通される空気は、スラリーと加圧空気の噴霧口付近で予め180℃に加熱されているが、この温度は、乾燥チャンバの容積によっても変化するものであるから特に限定されるものではない。

【0043】 また、スプレードライヤーによるスラリーの噴霧乾燥は、加圧成形に適したセラミックス微粉末の造粒方法として知られており、瞬間的な加熱乾燥によって造粒されるものであるから、原料組成に影響されることはない。従って、シリカゾルとテトラプロピルアンモニウムイオン（TPA）とが配合された原料であっても、前述の配合割合（TPA/SiO<sub>2</sub>モル比）が所定の組成であればTPA原料によらず、噴霧、乾燥して、結晶化処理することによりゼオライト

成形体を得ることができる。

【0044】 具体的には、まず、シリカゾルとテトラプロピルアンモニウムヒドロキシド (TPAOH) 溶液を混合する。この時、テトラプロピルアンモニウムイオン (TPA) とシリカゾルとの配合割合 (TPA/SiO<sub>2</sub>モル比) については、モル比0.015~0.08の範囲ではゼオライト成形体の平均粒子径は変化することがなく、また、曲げ強度については、ゼオライト積層複合体を形成し得る基体として必要な1.5MPa以上 (ゼオライト膜の水熱合成環境下で破壊せず、かつ、膜を形成した後も破壊しない強度) を保持することから、前述のモル比のいずれの範囲で調整してもよい。また、添加するテトラプロピルアンモニウムイオン (TPA) の原料は、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド (TPAOH) 溶液であってもテトラプロピルアンモニウムブロミド (TPABr) であってもよく、又はそれらの2原料を混合したものであってもよい。また、前記調製液のTPA/SiO<sub>2</sub>モル比が所定量に保たれていれば、必要に応じpHを調整するために、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ源を加えてもよい。

【0045】 なお、本発明の実施例においては、TPA/SiO<sub>2</sub>モル比として曲げ強度が最大となる0.04を用い、テトラプロピルアンモニウムイオン (TPA) 源として、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド (TPAOH) 溶液を用いて調製した。

【0046】 次に、調製液を一旦乾燥させるために、調製液をテフロンビーカーに入れマグネティックスターラーで攪拌した後、所定の温度に設定した恒温槽で加熱しながらテフロン棒を用いて手動で攪拌混練を継続して、水分を蒸発させて乾燥ゲルを得る。この時の攪拌混練は、加熱ニーダー等で行ってもよい。

【0047】 次に、乾燥ゲルのスラリーを調製するため、テフロン容器に攪拌混練により得た乾燥ゲルと蒸留水及び粉碎用玉石とを入れ、ボールミル湿式粉碎を行った。この時、ボールミル湿式粉碎以外でも、例えば、乾燥ゲルを媒体攪拌粉碎機 (アトライター) を用い微粉碎した後に、所定の蒸留水を加える方法等でスラリーを調製してもよい。

【0048】 次に、スラリーを、前述のような噴霧方法で噴霧し、乾燥して、

乾燥ゲル造粒物を得る。

【0049】 次に、乾燥ゲル造粒物の成形は、金型一軸プレス成形（全圧100kgf）で所定の形状に整えた後、さらに冷間静水圧成形を行って、乾燥ゲル成形体を得る。この時、冷間静水圧成形の圧力は、所望の乾燥ゲル成形体密度となるように700～7000kgf/cm<sup>2</sup>の範囲で調整することが好ましい。

【0050】 次に、前述のようにして得た乾燥ゲル成形体を、成形体重量と同重量の蒸留水を入れたテフロン内筒付ステンレス製耐圧容器中に、水と接触しないようにテフロン板の上に配置し、180℃のオーブン中で10時間自生水蒸気圧下で反応させて、結晶化处理し、ゼオライト成形体を得る。この時の蒸留水の量は、使用する耐圧容器容積にて飽和水蒸気圧に達する量の最少量であり、それ以上であれば成形体と蒸留水との関係からの制約はない。また、反応温度及び時間については、130℃以上及び2時間以上で結晶化が進むことからそれ以上の温度及び時間であれば特に制約はない。

【0051】 また、本発明のゼオライト成形体の製造方法は、シリカゾルに、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド（TPAOH）溶液を、テトラプロピルアンモニウムイオン（TPA）とシリカゾルとの配合割合（TPA/SiO<sub>2</sub>）がモル比で0.015～0.08となるように添加し、得られた調製液を噴霧して、乾燥し、得られた乾燥ゲルを成形、結晶化处理することを特徴とするものであってもよい。

【0052】 具体的には、まず、シリカゾルとテトラプロピルアンモニウムヒドロキシド（TPAOH）溶液を混合する。この時、テトラプロピルアンモニウムイオン（TPA）とシリカゾルとの配合割合（TPA/SiO<sub>2</sub>モル比）については、モル比0.015～0.08、好ましくは、0.02～0.06の範囲ではゼオライト成形体の平均粒子径は変化することがなく、また、ゼオライト積層複合体を形成し得る基体として必要な1.5MPa以上の曲げ強度を保持することから、前述のモル比のいずれの範囲で調整してもよい。また、添加するテトラプロピルアンモニウムイオン（TPA）の原料は、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド（TPAOH）溶液でもテトラプロピルアンモニウムブロミド（

TPABr) でもよく、又はそれらの 2 原料を混合したものであってもよい。また、前述の調製液の TPA/SiO<sub>2</sub>モル比が所定量に保たれていれば、必要に応じ pH を調整するために、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ源を加えてもよい。

---

【0053】 ~~なお、本発明の実施例においては、TPA/SiO<sub>2</sub>モル比として~~曲げ強度が最大となる 0.04 を用い、テトラプロピルアンモニウムイオン (TPA) 源として、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド (TPAOH) 溶液を用いて調製した。

【0054】 次に、前記調製液を、前述のような噴霧方法で噴霧し、乾燥して、乾燥ゲルを得る。

【0055】 次に、乾燥ゲルの成形は、金型一軸プレス成形 (全圧 1000 kgf) で所定の形状に整えた後、さらに冷間静水圧成形を行って、乾燥ゲル成形体を得る。この時、冷間静水圧成形の圧力は、所望の乾燥ゲル成形体密度となるように 700~7000 kgf/cm<sup>2</sup> の範囲で調整することが好ましい。

【0056】 次に、前述のようにして得た乾燥ゲル成形体を、成形体重量と同重量の蒸留水を入れたテフロン内筒付ステンレス製耐圧容器中に、水と接触しないようにテフロン板の上に配置し、180℃のオーブン中で10時間自生水蒸気圧下で反応させて、結晶化処理し、ゼオライト成形体を得る。この時の蒸留水の量は、使用する耐圧容器容積にて飽和水蒸気圧に達する量の最少量であり、それ以上であれば成形体と蒸留水との関係からの制約はない。また、反応温度及び時間については、130℃以上及び2時間以上で結晶化が進むことからそれ以上の温度及び時間であれば特に制約はない。

【0057】 このように、噴霧して乾燥する方法は、従来の混練して乾燥する方法よりも、乾燥を均質にし、結晶化処理後の微構造を、粗密化及び脱粒から有効に防止することができる。

【0058】 本発明のゼオライト積層中間体は、前述のゼオライト成形体上に同一又は類似の組成の鋳型剤を含有するゼオライト膜が積層されてなることを特徴とする。

【0059】 鋳型剤を含有するゼオライト膜の形成方法としては特に制限はな

いが、例えば、水熱合成法、気相輸送法等を挙げることができる。

【0060】 また、本発明のゼオライト積層複合体は、前述のゼオライト積層中間体を仮焼してゼオライト成形体及び鑄型剤を含有するゼオライト膜から鑄型剤を除去することにより形成された、ゼオライト成形体上にゼオライト膜が積層されてなることを特徴とする。

【0061】 ここで、前述のゼオライト積層複合体は、分子ふるい膜等のガス分離膜や浸透気化膜等に有効に用いられるものであるから、ゼオライト成形体上に積層される鑄型剤を含有するゼオライト膜や鑄型剤が除去されたゼオライト膜は、ゼオライト成形体が露出することのないよう十分な厚さを必要とし、かつ、緻密な膜であることが必要である。また、ゼオライト成形体として鑄型剤を含有するものを用いる場合は、積層される鑄型剤を含有するゼオライト膜は、同じ鑄型剤を含有することを含め同一又は類似組成のゼオライトから構成されたものであることが必要である。

【0062】 本発明のゼオライト積層中間体の製造方法は、シリカゾルに、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド (TPAOH) 溶液を、テトラプロピルアンモニウムイオン (TPA) と前記シリカゾルとの配合割合 (TPA/SiO<sub>2</sub>) がモル比で 0.015~0.08 となるように添加し、得られた調製液を混練して乾燥し、得られた乾燥ゲルを湿式粉碎し、得られたスラリーを噴霧、乾燥し、得られた乾燥ゲル造粒物を成形、結晶化处理して、ゼオライト成形体を得、得られたゼオライト成形体を調製液と同一又は類似の組成の溶液に浸漬し、水熱合成して、ゼオライト成形体上に鑄型剤を含有するゼオライト膜を形成して、ゼオライト成形体と鑄型剤を含有するゼオライト膜との積層体を形成することを特徴とする。具体的には、本発明のゼオライト積層複合体の製造方法のところで説明する。

【0063】 また、シリカゾルに、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド (TPAOH) 溶液を、テトラプロピルアンモニウムイオン (TPA) とシリカゾルとの配合割合 (TPA/SiO<sub>2</sub>) がモル比で 0.015~0.08 となるように添加し、得られた調製液を噴霧して、乾燥し、得られた乾燥ゲルを成形、結晶化处理して、ゼオライト成形体を得、得られたゼオライト成形体を調製液と

同一又は類似の組成の溶液に浸漬し、水熱合成して、ゼオライト成形体上に鑄型剤を含有するゼオライト膜を形成して、ゼオライト成形体と鑄型剤を含有するゼオライト膜との積層体を形成することを特徴とするものであってもよい。本発明のゼオライト積層複合体の製造方法のところで説明する。

【0064】 本発明のゼオライト積層複合体の製造方法は、シリカゾルに、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド（TPAOH）溶液を、テトラプロピルアンモニウムイオン（TPA）とシリカゾルとの配合割合（TPA/SiO<sub>2</sub>）がモル比で0.015～0.08となるように添加し、得られた調製液を混練して乾燥し、得られた乾燥ゲルを湿式粉碎し、得られたスラリーを噴霧、乾燥し、得られた乾燥ゲル造粒物を成形、結晶化处理して、ゼオライト成形体を得、得られたゼオライト成形体を調製液と同一又は類似の組成の溶液に浸漬し、水熱合成して、ゼオライト成形体上に鑄型剤を含有するゼオライト膜を形成して、ゼオライト成形体と鑄型剤を含有するゼオライト膜との積層体を形成するとともに、この積層体を仮焼して鑄型剤を同時に除去することを特徴とする。

【0065】 具体的には、まず、シリカゾルとテトラプロピルアンモニウムヒドロキシド（TPAOH）溶液を混合する。この時、テトラプロピルアンモニウムイオン（TPA）とシリカゾルとの配合割合（TPA/SiO<sub>2</sub>モル比）については、モル比0.015～0.08、好ましくは、0.02～0.06の範囲ではゼオライト成形体の平均粒子径は変化することがなく、また、ゼオライト積層複合体を形成し得る基体として必要な曲げ強度は1.5MPa以上を保持することから、前述のモル比のいずれの範囲で調整してもよい。また、添加するテトラプロピルアンモニウムイオン（TPA）の原料は、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド（TPAOH）溶液でもテトラプロピルアンモニウムブロミド（TPABr）でもよく、又はそれらの2原料を混合したものであってもよい。また、調製液のTPA/SiO<sub>2</sub>モル比が所定量に保たれていれば、必要に応じpHを調整するために、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ源を加えてもよい。

【0066】 なお、本発明の実施例においては、TPA/SiO<sub>2</sub>モル比として曲げ強度が最大となる0.04を用い、テトラプロピルアンモニウムイオン（

TPA) 源として、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド (TPAOH) 溶液を用いて調製した。

【0067】 次に、調製液を一旦乾燥させるために、調製液をテフロンビーカーに入れマグネティックスターラーで攪拌した後、所定の温度に設定した恒温槽で加熱しながらテフロン棒で手動で攪拌混練を継続して、水分を蒸発させて乾燥ゲルを得る。この時の攪拌混練は、加熱ニーダー等で実施してもよい。

【0068】 次に、乾燥ゲルのスラリーを調製するため、テフロン容器に攪拌混練により得た乾燥ゲルと蒸留水及び粉碎用玉石を入れ、ボールミル湿式粉碎を行った。この時、ボールミル湿式粉碎以外でも、例えば、乾燥ゲルを媒体攪拌粉碎機 (アトライター) を用い微粉碎した後に、所定の蒸留水を加える方法等でスラリーを調製してもよい。

【0069】 次に、スラリーを、前述のような噴霧方法で噴霧し、乾燥して、乾燥ゲル造粒物を得る。

【0070】 次に、乾燥ゲル造粒物の成形は、金型一軸プレス成形 (全圧 1 0 0 0 k g f) で所定の形状に整えた後、さらに冷間静水圧成形を行って、乾燥ゲル成形体を得る。この時、冷間静水圧成形の圧力は、所望の乾燥ゲル成形体密度となるように  $700 \sim 7000 \text{ k g f / c m}^2$  の範囲で調整することが好ましい。

【0071】 次に、前述のようにして得た乾燥ゲル成形体を、成形体重量と同重量の蒸留水を入れたテフロン内筒付ステンレス製耐圧容器中に、水と接触しないようにテフロン板の上に配置し、180℃のオーブン中で10時間自生水蒸気圧下で反応させて、結晶化処理し、ゼオライト成形体を得る。この時の蒸留水の量は、使用する耐圧容器容積にて飽和水蒸気圧に達する量の最少量であり、それ以上であれば成形体と蒸留水との関係からの制約はない。また、反応温度及び時間については、130℃以上及び2時間以上で結晶化が進むことからそれ以上の温度及び時間であれば特に制約はない。

【0072】 こうして得たゼオライト成形体上へのゼオライト膜の積層は以下のようにする。シリカゾルに、TPAOH溶液及びTPABr、並びに蒸留水を、所定の  $\text{SiO}_2 / \text{TPAOH} / \text{TPABr} / \text{水}$  のモル比となるように添加して



、調整し、耐圧容器中に入れ、調製液にゼオライト成形体を浸漬し、100℃以上のオーブン中で1時間以上反応させ、ゼオライト成形体上に十分な厚さを有し、かつ、緻密な層からなる鑄型剤を含有するゼオライト膜を形成し、ゼオライト積層中間体を得、このゼオライト積層中間体を仮焼し、ゼオライト積層複合体を得る。本発明の実施例においては、180℃のオーブン中で18時間反応させて、ゼオライト成形体上に20  $\mu$ m以上の厚さで、かつ、緻密な層からなるゼオライト膜を形成させた。

【0073】 なお、調製液のSiO<sub>2</sub>/テトラプロピルアンモニウムイオン（TPA）/水のモル比が所定量に保たれていれば、必要に応じpHを調整するために、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ源を加えてもよい。

【0074】 また、本発明のゼオライト積層複合体の製造方法は、シリカゾルに、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド（TPAOH）溶液を、テトラプロピルアンモニウムイオン（TPA）とシリカゾルとの配合割合（TPA/SiO<sub>2</sub>）がモル比で0.015～0.08、好ましくは、0.02～0.06となるように添加し、得られた調製液を噴霧して、乾燥し、得られた乾燥ゲルを成形、結晶化处理して、ゼオライト成形体を得、得られたゼオライト成形体を調製液と同一又は類似の組成の溶液に浸漬し、水熱合成して、ゼオライト成形体上に鑄型剤を含有するゼオライト膜を積層して、ゼオライト成形体と鑄型剤を含有するゼオライト膜との積層体を形成するとともに、この積層体を仮焼して鑄型剤を同時に除去することを特徴とするものであってもよい。

【0075】 具体的には、まず、シリカゾルとテトラプロピルアンモニウムヒドロキシド（TPAOH）溶液を混合する。この時、テトラプロピルアンモニウムイオン（TPA）とシリカゾルとの配合割合（TPA/SiO<sub>2</sub>モル比）については、モル比0.015～0.08の範囲ではゼオライト成形体の平均粒子径は変化することがなく、また、ゼオライト積層複合体を形成し得る基体として必要な1.5MPa以上の曲げ強度を保持することから、モル比のいずれの範囲で調整してもよい。また、添加するテトラプロピルアンモニウムイオン（TPA）の原料は、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド（TPAOH）溶液でもテトラプロピルアンモニウムブロミド（TPABr）でもよく、又はそれらの2原

料を混合したものであってもよい。また、調製液の  $\text{TPA}/\text{SiO}_2$  モル比が所定量に保たれていれば、必要に応じ  $\text{pH}$  を調整するために、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ源を加えてもよい。

【0076】 なお、本発明の実施例においては、 $\text{TPA}/\text{SiO}_2$  モル比として曲げ強度が最大となる 0.04 を用い、テトラプロピルアンモニウムイオン（ $\text{TPA}$ ）源として、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド（ $\text{TPAOH}$ ）溶液を用いて調製した。

【0077】 次に、調製液を、前述のような噴霧方法で噴霧し、乾燥して、乾燥ゲルを得る。

【0078】 次に、乾燥ゲルの成形は、金型一軸プレス成形（全圧 1000 kgf）で所定の形状に整えた後、さらに冷間静水圧成形を行って、乾燥ゲル成形体を得る。この時、冷間静水圧成形の圧力は、所望の乾燥ゲル成形体密度となるように  $700 \sim 7000 \text{ kgf/cm}^2$  の範囲で調整することが好ましい。

【0079】 次に、前述のようにして得た乾燥ゲル成形体を、成形体重量と同重量の蒸留水を入れたテフロン内筒付ステンレス製耐圧容器中に、水と接触しないようにテフロン板の上に配置し、 $180^\circ\text{C}$  のオーブン中で 10 時間自生水蒸気圧下で反応させて、結晶化処理し、ゼオライト成形体を得る。この時の蒸留水の量は、使用する耐圧容器容積にて飽和水蒸気圧に達する量の最少量であり、それ以上であれば成形体と蒸留水との関係からの制約はない。また、反応温度及び時間については、 $130^\circ\text{C}$  以上及び 2 時間以上で結晶化が進むことからそれ以上の温度及び時間であれば特に制約はない。

【0080】 こうして得たゼオライト成形体上へのゼオライト膜の積層は以下のようにする。シリカゾルに、 $\text{TPAOH}$  溶液及び  $\text{TPABr}$ 、並びに蒸留水を、所定の  $\text{SiO}_2/\text{TPAOH}/\text{TPABr}/\text{水}$  のモル比となるように添加して、調整し、耐圧容器中に入れ、調製液にゼオライト成形体を浸漬し、 $100^\circ\text{C}$  以上のオーブン中で 1 時間以上反応させ、ゼオライト成形体上に十分な厚さを有し、かつ、緻密な層からなる鑄型剤を含有するゼオライト膜を形成し、ゼオライト積層中間体を得、このゼオライト積層中間体を仮焼し、ゼオライト積層複合体を得る。本発明の実施例においては、 $180^\circ\text{C}$  のオーブン中で 18 時間反応させて

、ゼオライト成形体上に  $20\ \mu\text{m}$  以上の厚さで、かつ、緻密な層からなるゼオライト膜を形成させた。

なお、前記調製液の  $\text{SiO}_2$  / テトラプロピルアンモニウムイオン (TPA) / 水のモル比が所定量に保たれていれば、必要に応じ pH を調整するために、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ源を加えてもよい。

【0081】 なお、ゼオライト膜の形成方法としては特に制限はないが、例えば、水熱合成法、気相輸送法等を挙げることができる。

【0082】

【実施例】 以下、本発明を実施例によりさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によって何等制限を受けるものではない。

【0083】

(実施例 1)

200 ml テフロンビーカーに、約 30 質量% シリカゾル (日産化学 (株) 製 商品名: スノーテックス S) と、10% テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド (TPAOH) 溶液 (和光純薬工業 (株) 製) を、この TPAOH 溶液のテトラプロピルアンモニウムイオン (TPA) とシリカゾルとの配合割合 (TPA /  $\text{SiO}_2$ ) がモル比で 0.04 となるように調整して添加し、室温で 30 分間 マグネティックスターラーで攪拌した後、さらに  $80^\circ\text{C}$  に加熱しながらテフロン棒を用いて手動で攪拌混練を継続し、水分を蒸発させることにより無色の乾燥ゲルを得た。得られた乾燥ゲルを X 線回折で結晶構造を調べたところ、非晶質であった。

【0084】 この乾燥ゲル 100 g を 500 ml テフロン容器に取り、蒸留水 100 g と直径 5 mm のジルコニア玉石 1200 g を加え、ポットミル架台で 24 時間の湿式粉碎を行ってスラリーを得た。

【0085】 図 1 に示すように、このスラリーの粒度をレーザー回折式粒度分布測定装置 (島津製作所 (株) 製 商品名: SALD-2000A) で調べたところ、10% 体積粒子径が、 $0.5\ \mu\text{m}$ 、50% 体積粒子径が、 $0.9\ \mu\text{m}$ 、90% 体積粒子径が、 $1.8\ \mu\text{m}$  の分布であった。

【0086】 スラリーを、目開き  $1000\ \mu\text{m}$  メッシュを通過させて、直径 5

mmのジルコニア玉石と分離して回収し、マグネティックスターラーで撹拌した。

【0087】 このスラリーをスプレードライヤー装置（ヤマト科学（株）製 商品名：DL-41型）で、噴霧空気圧 $1\text{ kgf/cm}^2$ 、乾燥空気流量 $0.8\text{ m}^3/\text{min}$ 、送液量 $25\text{ ml/min}$ 、吹きこみ温度 $180^\circ\text{C}$ の条件で乾燥させ、乾燥ゲル造粒粉を得た。

【0088】 図2に示すように、得られた乾燥ゲル造粒粉を走査型電子顕微鏡（SEM）で観察したところ、最大粒径は $40\text{ }\mu\text{m}$ であった。

【0089】 このようにして得た乾燥ゲル造粒粉を、金型一軸プレス成形（全圧 $1000\text{ kgf}$ ）で $5\times 4\times 40\text{ mm}$ の棒状及び直径 $18\text{ mm}\phi$ 、厚さ $1.8\text{ mm}$ のディスク状にし、さらに冷間静水圧成形（全圧 $2500\text{ kgf/cm}^2$ ）を行い、成形体を得た。

【0090】 この成形体を、成形体重量の同重量の蒸留水を入れたテフロン内筒付ステンレス製 $100\text{ ml}$ 耐圧容器中に、水と接触しないようにテフロン板の上に配置し、 $180^\circ\text{C}$ のオーブン中で10時間自生水蒸気圧下で反応させた。反応後の成形体をX線回折で調べたところ、MFI型ゼオライトであった。この成形体を $80^\circ\text{C}$ で十分乾燥させ、ゼオライト成形体とした。

【0091】 このようにして得たゼオライト成形体の破断面の微構造を、走査型電子顕微鏡（SEM）で観察し、その写真により、均質度を算出したところ、健全部の面積が $100\%$ で、図3及び図4に示すように、粒子の脱粒がなく、かつ粒子の粗密のない均質なものであった。また、平均粒子径は、SEM写真から $0.8\text{ }\mu\text{m}$ であった。

【0092】 また、棒状のゼオライト成形体をJIS R 1601に準拠して四点曲げ強度を測定したところ、曲げ強度は、 $25\text{ MPa}$ であった。また、ディスク状のゼオライト成形体の圧力損失を測定したところ、 $0.18$ 気圧であった。

【0093】

（実施例2）

$200\text{ ml}$ テフロンビーカーに、約 $30$ 質量%シリカゾル（日産化学（株）製

商品名：スノーテックスS）と、10%テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド（TPAOH）溶液（和光純薬工業（株）製）とを、このTPAOH溶液のテトラプロピルアンモニウムイオン（TPA）とシリカゾルとの配合割合（TPA/SiO<sub>2</sub>）がモル比で0.04となるように調整して添加し、室温で30分間マグネティックスターラーで攪拌して、スプレードライヤー用のテトラプロピルアンモニウムヒドロキシド（TPAOH）とシリカゾルとの混合溶液を調製した。この混合溶液をスプレードライヤー装置（ヤマト科学（株）製 商品名：バルビスミニスプレーGA32型）で、噴霧空気圧1kgf/cm<sup>2</sup>、乾燥空気流量0.4m<sup>3</sup>/min、送液量3ml/min、吹きこみ温度180℃の条件で乾燥させ、乾燥ゲルを得た。得られた乾燥ゲルをX線回折で結晶構造を調べたところ、非晶質であった。

【0094】 図5に示すように、この乾燥ゲルの微構造を、実施例1と同様にして走査型電子顕微鏡（SEM）で観察したところ、最大粒子径は、約15μmであった。

この乾燥ゲルを、金型一軸プレス成形（全圧1000kgf）で5×4×40mmの棒状及び直径18mmφ、厚さ1.8mmのディスク状にし、さらに冷間静水圧成形（1000kgf/cm<sup>2</sup>）を行い、成形体を得た。この成形体を実施例1と同様にして180℃のオーブン中で10時間自生水蒸気圧下で反応させ、ゼオライト成形体を得た。

【0095】 このゼオライト成形体の破断面の微構造を、実施例1と同様にして走査型電子顕微鏡（SEM）で観察したところ、健全部の面積が100%で、図6及び図7に示すように、欠陥がなく、かつ粒子の粗密のない均質な構造であった。また、その写真により、平均粒子径を算出したところ、平均粒子径は7.5μmであった。

また、棒状のゼオライト成形体の四点曲げ強度を実施例1と同様にして測定したところ、6MPaであった。また、ディスク状のゼオライト成形体の圧力損失を測定したところ、0.6×10<sup>-3</sup>気圧であった。

【0096】

（比較例1）

200ml テフロンビーカーに、約30質量%シリカゾル（日産化学（株）製 商品名：スノーテックスS）と、10%テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド（TPAOH）溶液（和光純薬工業（株）製）を、このTPAOH溶液のテトラプロピルアンモニウムイオン（TPA）とシリカゾルとの配合割合（TPA / SiO<sub>2</sub>）がモル比で0.04となるように調整して添加し、室温で30分間 マグネティックスターラーで攪拌した後、さらに80℃に加熱しながらテフロン棒を用いて手動で攪拌混練を継続し、水分を蒸発させることにより無色の乾燥ゲルを得た。得られた乾燥ゲルをX線回折で結晶構造を調べたところ、非晶質であった。

【0097】 この乾燥ゲルをメノウ乳鉢で粉碎し、目開き355メッシュを通過させた。

図8に示すように、粉碎後の乾燥ゲルの外表面の微構造をSEMで観察したところ、約50μmの角張った粒子が多く見られた。

このようにして得た乾燥ゲルを、金型一軸プレス成形（全圧1000kgf）で5×4×40mmの棒状及び直径18mmφ、厚さ1.8mmのディスク状にし、さらに冷間静水圧成形（1000kgf/cm<sup>2</sup>）を行い、成形体を得た。

【0098】 この成形体を、成形体重量の同重量の蒸留水を入れたテフロン内筒付ステンレス製100ml耐圧容器中に、水と接触しないようにテフロン板の上に配置し、180℃のオーブン中で10時間自生水蒸気圧下で反応させた。反応後の成形体をX線回折で調べたところ、MFI型ゼオライトであった。この成形体を80℃で十分乾燥させ、ゼオライト成形体とした。

【0099】 このようにして得たゼオライト成形体の破断面の微構造を、走査型電子顕微鏡（SEM）で観察し、その写真により、均質度を算出したところ、健全部の面積が62%で、図9及び図10に示すように、脱粒による欠陥の存在及び粒子が部分的に密になっている様子が観察された。また、平均粒子径は、SEM写真から0.8μmであることがわかった。

【0100】 また、棒状のゼオライト成形体をJIS R 1601に準拠して四点曲げ強度を測定したところ、曲げ強度は、26MPaであった。また、ディスク状のゼオライト成形体の圧力損失を測定したところ、1.8気圧であった

【0101】 実施例1、2及び比較例1で得られたゼオライト成形体の破断面の微構造の均質度〔健全部の面積(%)〕及び平均粒子径( $\mu\text{m}$ )、並びに実施例1、2及び比較例1で得られたゼオライト成形体の四点曲げ強度(MPa)及び圧力損失(atm)を測定した結果をまとめて表1に示す。表1から、実施例1、2で得られたゼオライト成形体は、比較例で得られたゼオライト成形体に比べ、健全部の面積が極めて大きい(欠陥がない)ことがわかる。また、その平均粒子径及び四点曲げ強度も実用上十分に大きく、さらに、その圧力損失が極めて小さいことがわかる。従って、実施例1、2で得られたゼオライト成形体のような圧力損失が極めて小さい成形体(基体)の上にクラック等の欠陥のないゼオライト膜を積層、形成したゼオライト積層複合体を、分子ふるい膜等のガス分離膜や浸透気化膜として用いれば、ガス等の透過量の大きな、高機能なものとして使用することができることがわかる。

【0102】

【表1】

	微構造の均質度 (健全部の面積(%))	平均粒子径 ( $\mu\text{m}$ )	四点曲げ強度 (MPa)	圧力損失 $\Delta P$ (atm)
実施例 1	100	0.8	25	0.18
実施例 2	100	7.5	6	0.0006
比較例 1	62	0.8	26	1.80

【0103】

(実施例3)

10%テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド(TPAOH)溶液(和光純薬工業(株)製)15.26gとテトラプロピルアンモニウムブロミド(TPABr)(和光純薬工業(株)製)2.00gを混合し、さらに蒸留水を49.85g、約30質量%シリカゾル(日産化学(株)製 商品名:スノーテックスS)6.00gを、これらの $\text{SiO}_2$ /TPAOH/TPABr/水のモル比が1

／0.25／0.25／125となるように加え、室温で30分間マグネティックスターラーで攪拌したゼオライト膜の成膜用ゾルを調製した。

このゾルをテフロン内筒付ステンレス製100ml耐圧容器中に入れ、実施例1で得られたゼオライト成形体を浸漬させ、180℃のオーブン中で18時間反応させた。反応後の破断面の微構造を走査型電子顕微鏡（SEM）で観察したところ、図17のSEM写真に示すように、ゼオライト成形体上に約25μmの緻密層が形成されており、X線回折からこの緻密膜がMFI型ゼオライト膜であることが確認された。

以上のようにして得たゼオライト積層中間体を電気炉中500℃まで昇温し4時間保持してテトラプロピルアンモニウム（TPA）を除去したところ、表2に示すように、ローダミン試験でクラックが認められず、また、トリエチルベンゼンの浸透気化法でも分子の通過がなく、クラックのない緻密なゼオライト積層複合体であることが確認された。

#### 【0104】

##### （実施例4）

実施例2で得られたゼオライト成形体上に、実施例3と同様にしてゼオライト積層中間体を得た。

以上のようにして得られたゼオライト積層中間体を電気炉中500℃まで昇温し4時間保持してテトラプロピルアンモニウム（TPA）を除去したところ、表2に示すように、ローダミン試験でクラックが認められず、また、トリエチルベンゼンの浸透気化法でも分子の通過がなく、クラックのない緻密なゼオライト積層複合体であることが確認された。

【0105】 なお、熱膨張差によりゼオライト膜において生じるクラックは、8～50オングストローム程度の分子レベルのものであり、SEMでも検出することができない。そこで、本発明においては、上記クラックの測定方法として、下記の方法を用いた。

第一の方法（ローダミン試験）は、本実施例3、4、及び比較例2で用いた方法であり、ゼオライト膜上にローダミンBを滴下してクラックを可視化し、光学顕微鏡で観察する方法である。



第二の方法（浸透気化法）は、本実施例 3 で用いた方法であり、図 1 1 に示すように、トリイソプロピルベンゼン（T I P B）分子 2 0 を真空ポンプ 2 2 により吸引し、ゼオライト膜 2 1 を通過させることにより、真空計 2 3 又はガスクロマトグラフでクラックの有無を確認する方法である。

---

【0 1 0 6】

【発明の効果】 以上説明したように、本発明によって、クラックを発生させることなくその上にゼオライト膜を形成かつ維持し得るとともに、分子ふるい膜等のガス分離膜や浸透気化膜として用いた場合、圧力損失の減少及び機械的強度の維持向上のいずれをも満足するゼオライト成形体、このゼオライト成形体上に鑄型剤を含有するゼオライト膜を形成したゼオライト積層中間体、このゼオライト積層中間体を仮焼して形成したゼオライト積層複合体及びそれらの製造方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明の実施例 1 で得られたスラリーの粒度分布を示すグラフである。

【図 2】 本発明の実施例 1 で得られた乾燥ゲル造粒粉の外表面の微構造を示す S E M 写真である。

【図 3】 本発明の実施例 1 で得られたゼオライト成形体の破断面の微構造を示す S E M 写真である。

【図 4】 本発明の実施例 1 で得られたゼオライト成形体の破断面の微構造を示す S E M 写真である。

【図 5】 本発明の実施例 2 で得られた乾燥ゲルの外表面の微構造を示す S E M 写真である。

【図 6】 本発明の実施例 2 で得られたゼオライト成形体の破断面の微構造を示す S E M 写真である。

【図 7】 本発明の実施例 2 で得られたゼオライト成形体の破断面の微構造を示す S E M 写真である。

【図 8】 本発明の比較例 1 で得られた乾燥ゲルの外表面の微構造を示す S E M 写真である。

【図 9】 本発明の比較例 1 で得られたゼオライト成形体の破断面の微構造を示す SEM 写真である。

【図 1 0】 本発明の比較例 1 で得られたゼオライト成形体の破断面の微構造を示す SEM 写真である。

【図 1 1】 本発明の実施例 3 における浸透気化法によるクラック測定方法を示す説明図である。

【図 1 2】 MFI 型ゼオライトの熱膨張曲線を示すグラフである。

【図 1 3】 MFI 型ゼオライト（仮焼前及び仮焼後）及びアルミナの熱膨張曲線を示すグラフである。

【図 1 4】 ゼオライト成形体の破断面における均質度の測定方法を示す SEM 写真である。

【図 1 5】 ゼオライト成形体の破断面における均質度の測定方法を示す SEM 写真のレプリカ図である。

【図 1 6】 圧力損失の測定方法を示す説明図である。

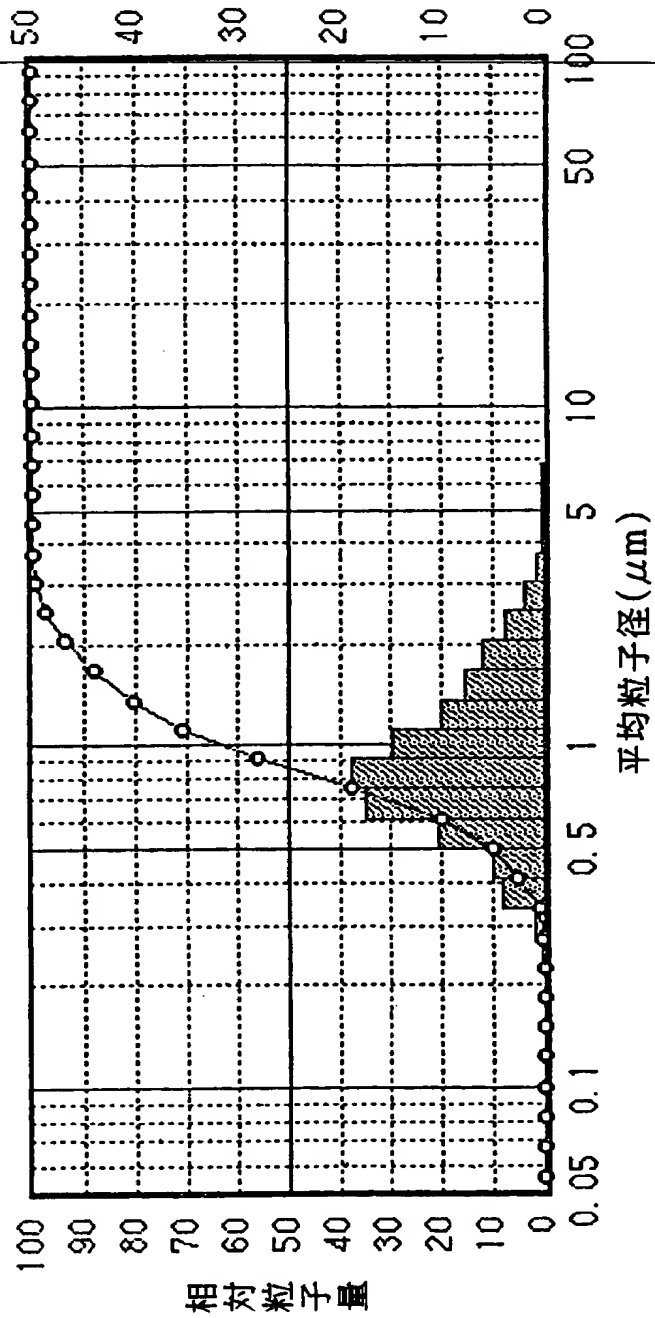
【図 1 7】 本発明の実施例 3 で得られたゼオライト積層中間体の破断面の微構造を示す SEM 写真である。

【符号の説明】

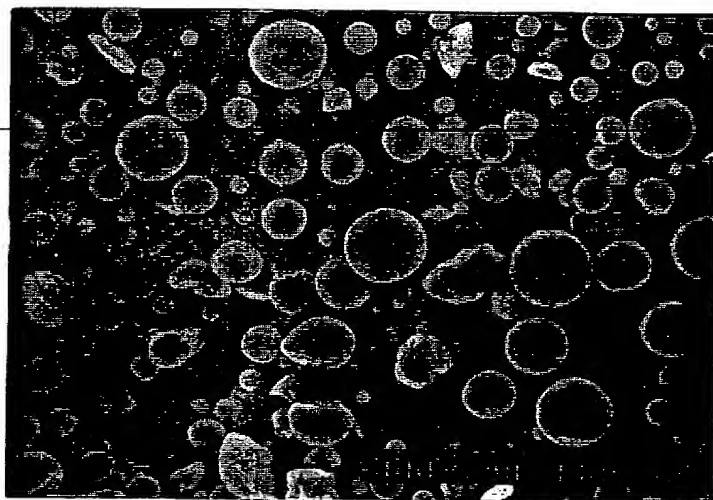
1 1 …ゼオライト成形体、1 2 …石英ガラス管、1 3 …ステンレス容器、1 4 …供給ガス（ヘリウムガス）、1 5 …透過ガス、1 6 …圧力計、1 7 …圧力計、1 8 …流量計、1 9 …Ｏーリング、2 0 …トリイソプロピルベンゼン（TIPB）溶液、2 1 …ゼオライト膜、2 2 …真空ポンプ、2 3 …真空計。

【書類名】 図面

【図1】

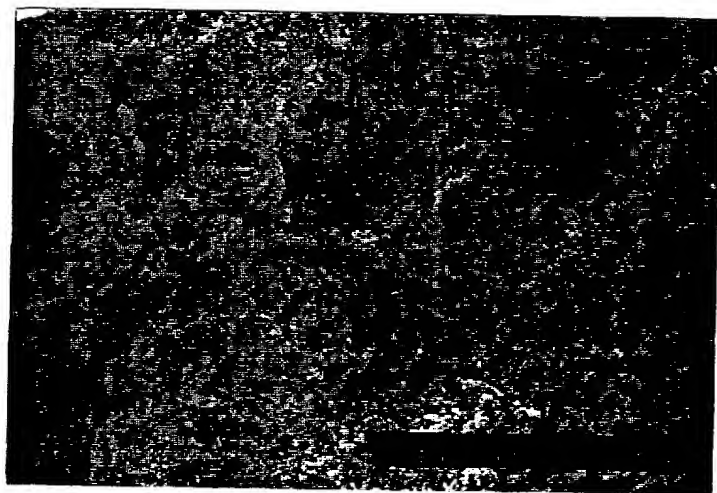


【図 2】



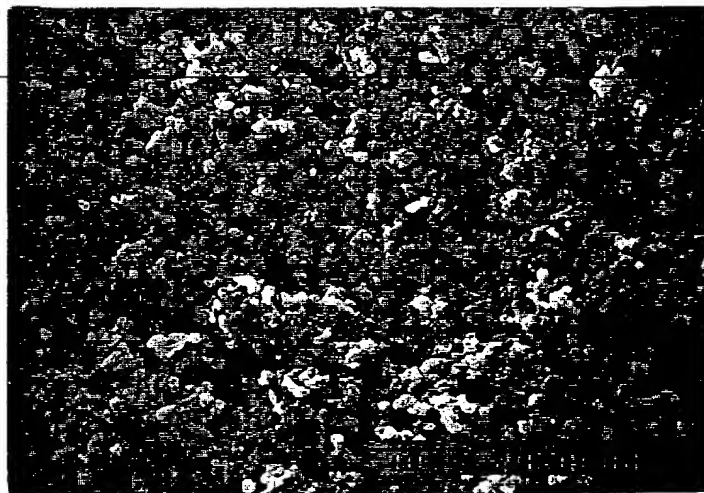
100 $\mu$ m

【図 3】



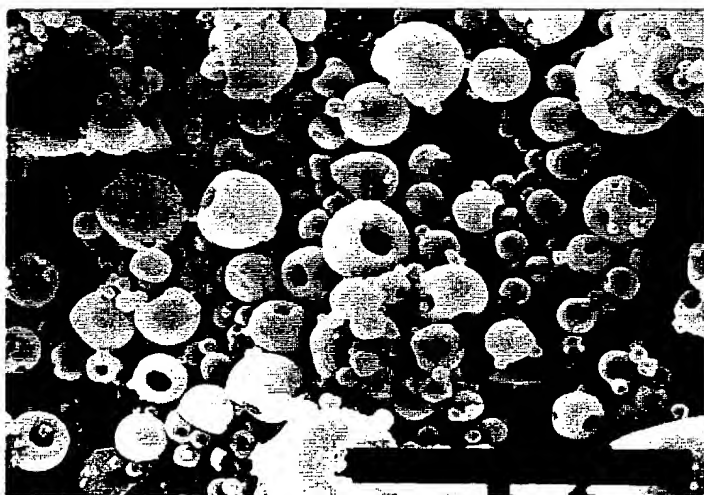
100 $\mu$ m

【図 4】



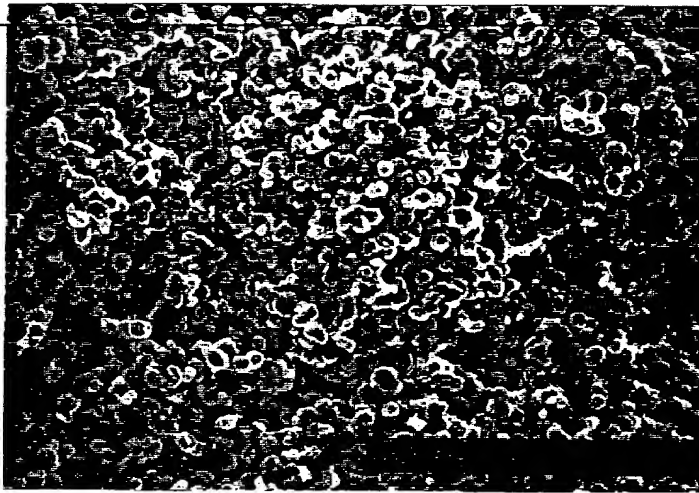
—  
10 $\mu$ m

【図 5】



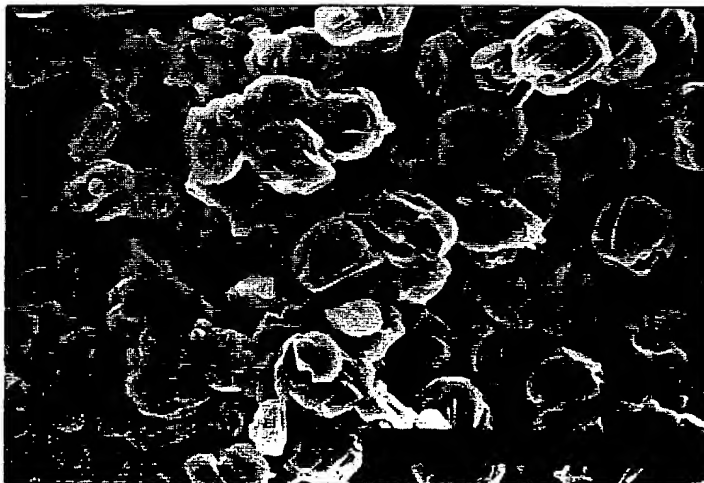
—  
10 $\mu$ m

【図 6】



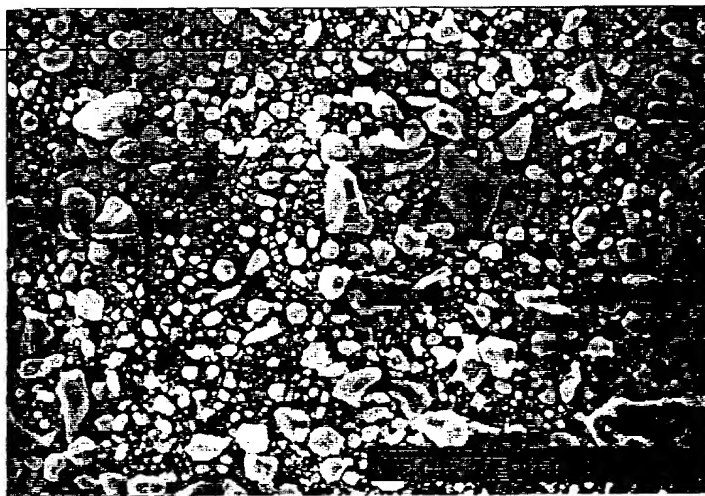
100 μm

【図 7】



10 μm

【図 8】



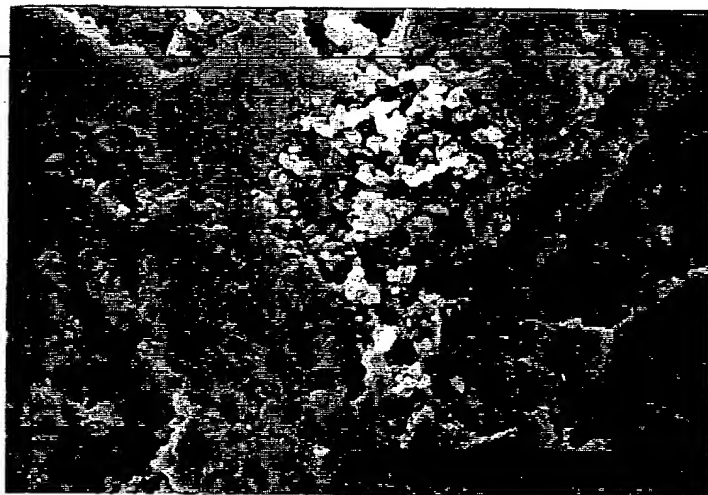
100 $\mu$ m

【図 9】



100 $\mu$ m

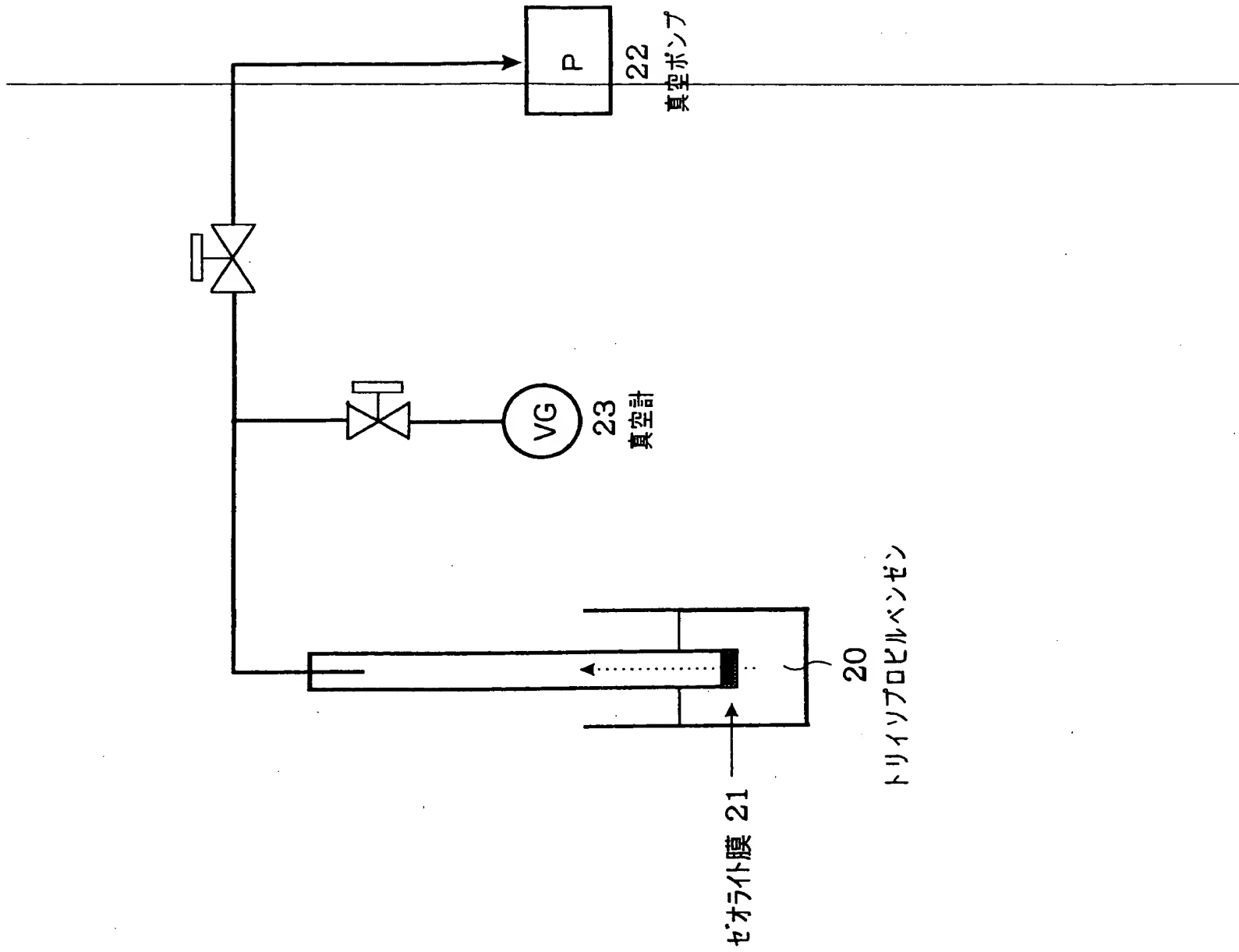
【図 1 0】



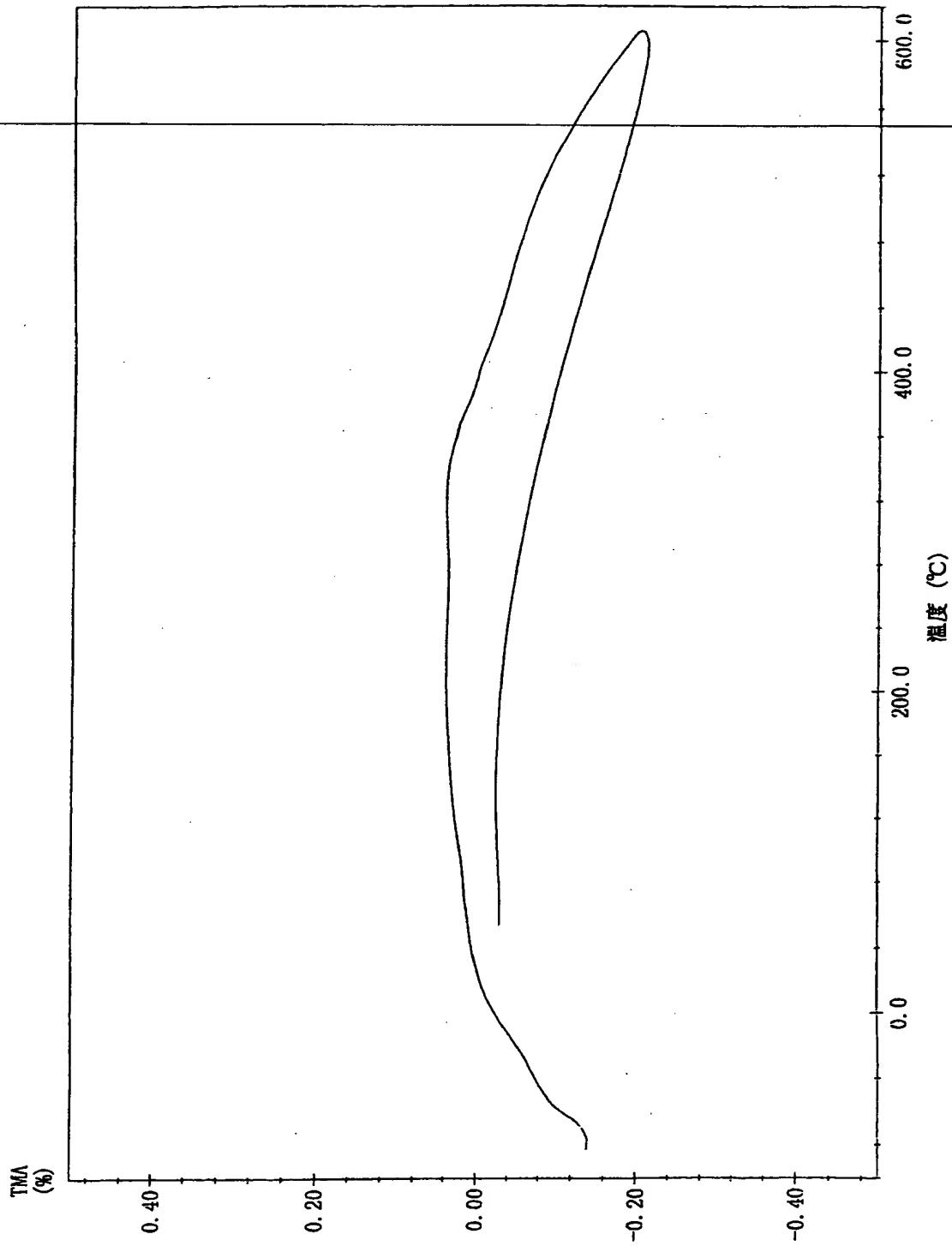
10μm



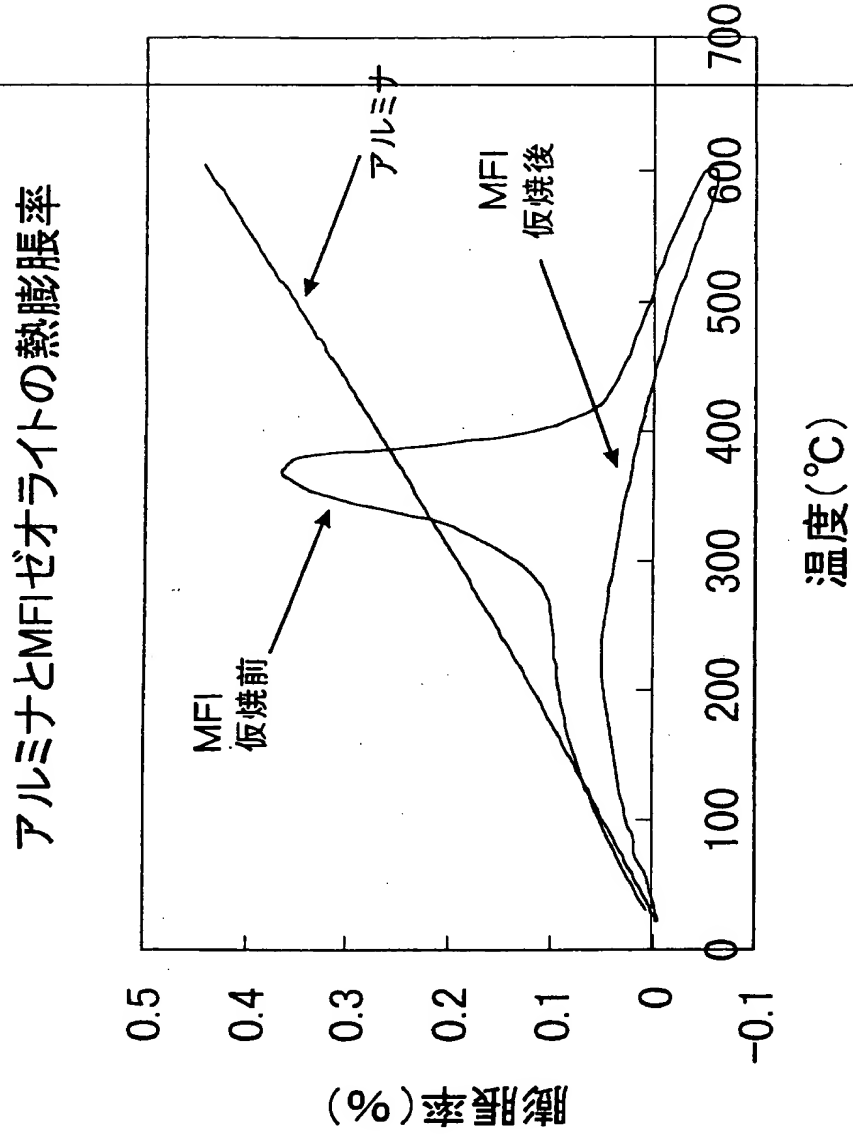
【図 1 1】



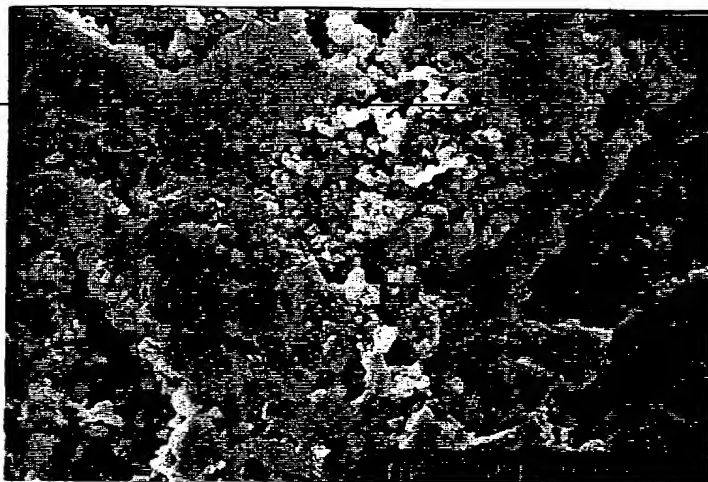
【図 12】



【図 1 3】



【図 1 4】



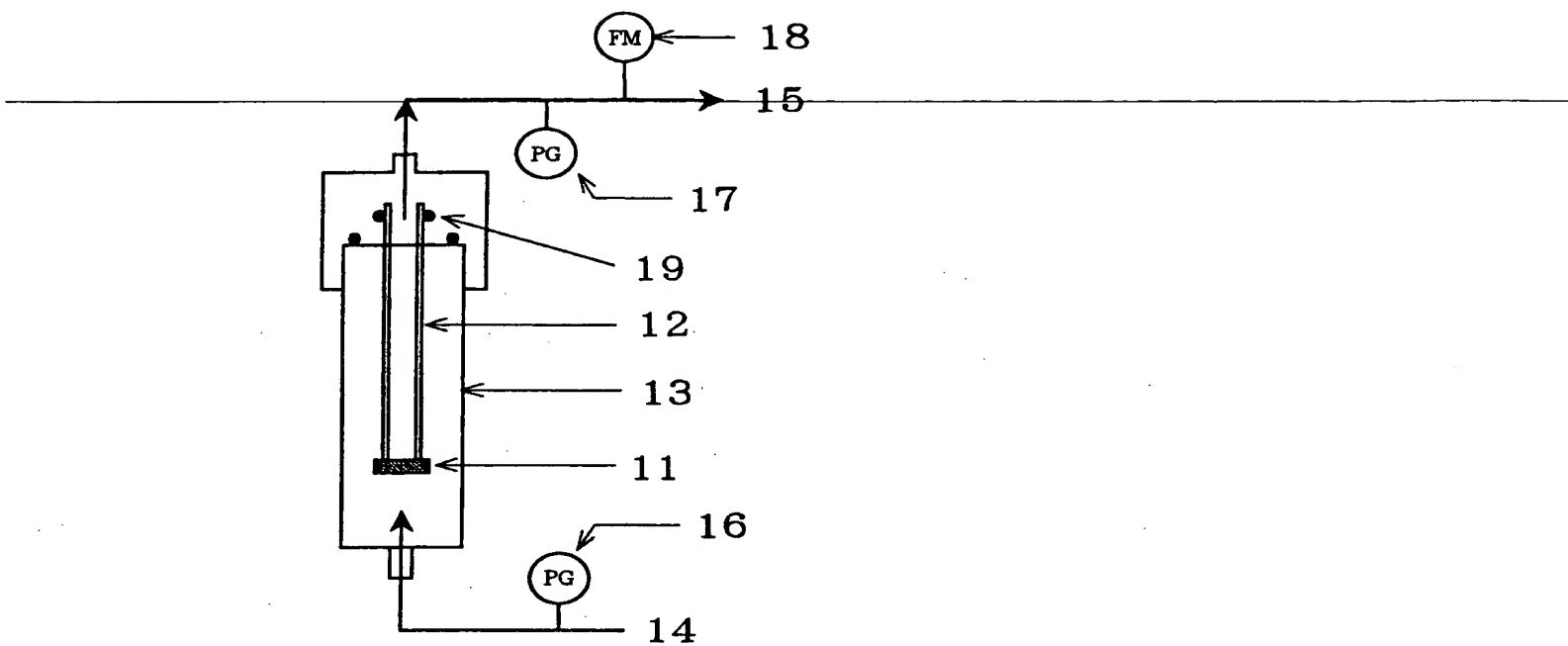
10μm

【図 1 5】



10μm

【図 1 6】



【図 1 7】



ゼオライト膜

ゼオライト  
成形体

10  $\mu$ m

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 クラックを発生させることなくその上にゼオライト膜を形成かつ維持し得るとともに、分子ふるい膜等のガス分離膜や浸透気化膜として用いた場合、  
—— 圧力損失の減少及び機械的強度の維持向上のいずれをも満足するゼオライト成形体、このゼオライト成形体上に鑄型剤を含有するゼオライト膜を積層したゼオライト積層中間体、このゼオライト積層中間体を仮焼して形成したゼオライト積層複合体及びそれらの効率的な製造方法を提供する。

【解決手段】 ゼオライトからなる粒子から構成された多孔質のゼオライト成形体であって、成形体の破断面の微構造観察において、前記ゼオライト成形体を構成する粒子のうち粒界破壊することにより個々の粒子が明瞭に観察される部分（健全部）の面積が、全破断面積の70%以上を占有することを特徴とするゼオライト成形体。

【選択図】 なし

特 2 0 0 1 - 0 4 0 5 9 8

出 願 人 履 歴 情 報

---

識別番号

[ 0 0 0 0 0 4 0 6 4 ]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 2 4 日

[ 変更理由 ] 新規登録

住 所 愛知県名古屋市瑞穂区須田町 2 番 5 6 号

氏 名 日本碍子株式会社